

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|-----------------------------------|-------|--------------|-------------|
| C 0 4 B 9/12 | Z A B | C 0 4 B 9/12 | Z A B |
| 22/08 | | 22/08 | Z |
| 22/14 | | 22/14 | A |
| 22/16 | | 22/16 | Z |
| 24/24 | | 24/24 | Z |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2001-554997(P2001-554997)
 (86) (22) 出願日 平成13年1月29日(2001.1.29)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年7月29日(2002.7.29)
 (86) 国際出願番号 P C T / A U 0 1 / 0 0 0 7 7
 (87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 5 5 0 4 9
 (87) 国際公開日 平成13年8月2日(2001.8.2)
 (31) 優先権主張番号 P Q 5 2 7 1
 (32) 優先日 平成12年1月27日(2000.1.27)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (A U)
 (31) 優先権主張番号 P Q 7 1 8 1
 (32) 優先日 平成12年5月1日(2000.5.1)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (A U)

(71) 出願人 テセコ プロプライエタリー リミティド
 オーストラリア国, タスマニア 7010, グ
 レノーキー, メイン ロード 497
 (72) 発明者 ハリソン, オーブリー ジョン ウェスト
 ン
 オーストラリア国, タスマニア 7010, グ
 レノーキー, メイン ロード 497
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性酸化マグネシウムセメント

(57) 【要約】

新規な水硬セメントが開示され、低温仮焼により調製された反応性酸化マグネシウムを含む。そのセメントは数多くの用途に適合するように配合され得、硫酸鉄 (I) のような鉄塩を添加することにより、もしくはポルトランドセメントのような、他の両立しうる比較的速い凝結セメントと混合することにより、または両方の方法を使用することにより、種々の凝結時間、強度および持続性レベルを有する。組成物はフライアッシュ、有利には廃棄物、のような低コストボゾランを比較的大量に配合し得る。多くの優れた性質が示され、特に良好な包括的な強度および硫酸塩耐性が得られうる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポゾランを除く組成において水硬セメント質成分の少なくとも 5 % の含量で反応性酸酸化マグネシウムを含む水硬セメント組成物。

【請求項 2】 ボルトランドセメントを含む請求項 1 記載の水硬セメント組成物。

【請求項 3】 ソーレルセメントを含む請求項 1 もしくは 2 記載の水硬セメント組成物。

【請求項 4】 アルミン酸カルシウムセメントを含む請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水硬セメント組成物。

【請求項 5】 ポゾラン材料を含む請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の水硬セメント組成物。

【請求項 6】 ポゾラン材料がフライアッシュを含む請求項 5 記載の水硬セメント組成物。

【請求項 7】 酸もしくは酸塩である硬化促進剤がさらに含まれる請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の水硬セメント組成物。

【請求項 8】 鉄塩が硬化促進剤として含まれる請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の水硬セメント組成物。

【請求項 9】 鉄塩が硫酸鉄 (II) である請求項 8 記載の水硬セメント組成物。

【請求項 10】 ケイ酸ナトリウムもしくはケイ酸カリウムまたはアルミン酸ナトリウムもしくはアルミン酸カリウムが硬化促進剤として含まれる請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の水硬セメント組成物。

【請求項 11】 20 ～ 1000℃ の範囲の温度で加熱もしくは蒸される請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の水硬セメント組成物。

【請求項 12】 組成物が可溶性リン酸塩をさらに含む請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の水硬セメント組成物。

【請求項 13】 可溶性リン酸塩がリン酸もしくはリン酸塩である請求項 12 記載の水硬セメント組成物。

【請求項 14】 凝結遅延剤をさらに含む請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載

の水硬セメント組成物。

【請求項 1 5】 凝結遅延剤が硫酸銅である請求項 1 4 記載の水硬セメント組成物。

【請求項 1 6】 有機ポリマー及び樹脂をさらに含む請求項 1 ～ 1 5 のいずれかに記載の水硬セメント組成物。

【請求項 1 7】 有機ポリマーが、酢酸ポリビニル（PVA）、ビニルアセテートーエチレン、スチレンーブチルアクリレート、ブチルアクリレートーメチルアクリレート、スチレンーブタジエンもしくはラテックスである請求項 1 6 記載の水硬セメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明はマグネシウムセメント、そして特に酸化マグネシウム（マグネシア）を含むセメントに関する。

【0002】

発明の背景

マグネシアにもとづく数多くのセメントが従来、製造されている。もし塩化もしくは硫酸マグネシウムのような塩が反応性マグネシアに添加され、そして混合物が反応に供されると、オキシ塩化マグネシウム水和物およびオキシ硫酸マグネシウムが形成され、それは非常に強いが耐候性が十分ではなく、腐食性である。リン酸塩もしくは可溶性ケイ酸塩の使用のように、これらの難点を克服する改良を示す多くの特許があるけれども、一般的には経済的ではない。

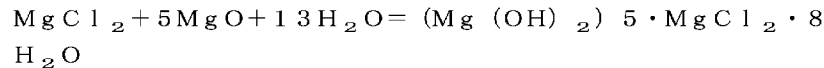
【0003】

オキシ塩化マグネシウムは、1867年にSorelにより最初に見出され、そして製造された。オキシ硫酸マグネシウムは1934年に、OlmerおよびDelyonにより見出された。オキシ塩化マグネシウムおよびオキシ硫酸マグネシウムは、ソーレル（Sorel）セメントと一般に呼ばれている。

【0004】

多くの化合物は、マグネシアが塩化マグネシウムと反応してオキシ塩化物を生成するとき、生成される。これまでの硬化セメントペーストで見出された主な結合相は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ および $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_5 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ である。 $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_5 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は優れた機械的性質を有し、 $\text{MgO} : \text{MgCl}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 13$ のモル比を用いて生成される。

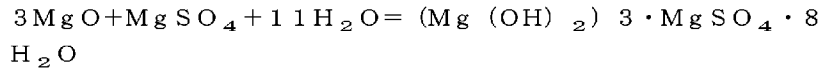
【0005】



もし硫酸マグネシウムが4つのオキシ硫酸塩の代わりに使用されると、相は3

0～120℃の温度で $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_5 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_3 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を生成すると考えられる。

【0006】



亜鉛、カルシウム、銅および他の元素も類似の化合物を生成する。

【0007】

オキシ塩化マグネシウムはオキシ硫酸マグネシウムよりも高い圧縮強さを達成する。ソーレルセメントに伴う主な問題はオキシ塩化マグネシウムおよびオキシ硫酸マグネシウムの両方が水中、特に酸中で崩壊しやすいことである。銅補強の腐食も生じる。

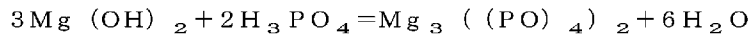
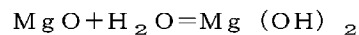
【0008】

ケイ酸ナトリウムのような可溶性ケイ酸塩の使用はソーレル型のセメントの耐水性を改良する手段として説明されている。しかし、これらのセメントは、溶解性ケイ酸塩が高価なので実際には使用されていない。

【0009】

マグネシアは可溶性リン酸塩と反応してほとんどすっかり不溶性のリン酸マグネシウムを沈殿する。

【0010】



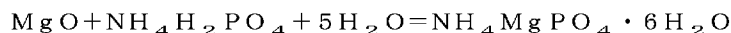
リン酸塩の使用もソーレル型セメントの耐水性を向上する手段として唱えられた。文献に記載されているにもかかわらず、このようなセメントはリン酸塩の経済的な析出物 (deposits) の不足のために高価であり、そしてその結果、広範な使用は限定される。

【0011】

リン酸マグネシウムの範囲はリン酸アンモニウムマグネシウムを含んで使用され、マグネシアとリン酸2水素アンモニウム間の酸-塩基反応により形成され

ると考えられる。これは、まずゲルを形成し、ついで不溶性のリン酸塩に結晶化し、主としてリン酸アンモニウムマグネシウム・6水和物〔 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕である。この系に用いられる酸化マグネシウムは比較的高温で仮焼することにより製造され、「死焼」(“dead burned”)として工業において呼ばれており、そして比較的低温で製造されたマグネシアのように反応性でない。凝結遅延剤(set retarder)、すなわち一般的にホウ砂もしくはホウ酸も実行しうる凝結時間を与えるのに使用される。

【0012】



高石灰マグネシウムクロムセメントは耐火物に用途を見出す。そのセメントはマグネシアにカルシウムのクロム酸塩—亜クロム酸塩を加えた、複合無機質にもとづき、酸化環境下で、石灰を酸化クロム(Cr_2O_3)と結合させることにより製造される。水和は、セメントの8wt%の塩化マグネシウム・6水和物($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の30%溶液で実施されるのが通常である。生成物は複合物である。水和物と同様に、それらは炭酸化の作用により生成される炭酸塩も含む。生成される典型的な生成物は、ブルーサイト〔 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 〕、種々のオキシ塩化マグネシウム〔 $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_x \cdot \text{MgCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 〕、クロム酸カルシウム・2水和物〔 $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〕、モノ亜クロム酸カルシウム(CaCr_2O_4)、ポートランドイト〔 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 〕、第2炭酸マグネシウム(MgCO_3)、第2炭酸カルシウム(CaCO_3)および混合炭酸マグネシウムカルシウム〔 $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ 〕を含みうる。

【0013】

他の公知のセメント質マグネシア化合物は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ のようなヒドロキシ塩化物および硫酸塩、ヒドロキシ炭酸塩〔 $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕およびヒドロキシクロロ炭酸塩〔たとえば $\text{Mg}_2\text{OHClCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 〕ならびにヒドロマグネサイトおよびマグネサイトを含む。

【0014】

ブルーサイト〔 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 〕のみは、主として凝結速度が遅すぎるので、

従来はセメントとして商業的にはあまり使用されていなかった。

【0015】

発明の要約

本発明は、一つの態様において、水硬セメント質成分の少なくとも5wt%の含量で反応性酸化マグネシウムを含むセメント組成物を提供する。好適には、酸化マグネシウムは低温仮焼および微細粉砕により製造される。

【0016】

他のセメント質成分は、ポルトランド型セメント、アルミン酸カルシウムセメント、アリナイトセメント、ベリナイトセメント、ベライトセメント、ハイドロガーネットセメントおよびフェラリセメントならびにソーレルセメントのような他のマグネシウムセメントを含む水硬セメントを含有する。ポゾラン（廃棄物を含む）およびフィラーは本明細書においては水硬セメント質成分とはみなされない。ソーレルセメントはその組成に水を含み、したがって水硬セメントと考えられる。

【0017】

好適には、本組成物は少なくとも10%のポゾランをさらに含む。

【0018】

好適には、本水硬セメント組成物は粉砕されたポルトランドセメントクリンカー型の無機物を含む。

【0019】

発明の詳細な説明

本発明は、水和して有用なセメント質成分であるブルーサイトを生成する反応性マグネシアを実質的な割合で含むセメント組成物を提供する。それらはポゾランを高い割合で含むとは限らないのが通常であるが、ポゾランの多くはフライアッシュのような廃棄物である。

【0020】

組成物は反応性マグネシアと水硬セメントの混合を含み、好ましくはポルトランドセメントであるが、他のマグネシウムセメントおよび／または凝結および硬化時間、および初期強度を向上する手段として種々の硬化促進剤の使用を含む。

他のセメントとの混合および配合処方としての硬化促進剤使用の両方は、独立して使用され得、またはセメントマトリックス中にバインダーとしての有用なブルーサイトを与えるのに役立つように組合わされることがありうる。

【0021】

他の商業的に有用なセメントが、この発明において提供される配合物中に反応性マグネシアと混合されるとき、極限強さも改良される。ついでマグネシアは高いpHの事実上不溶性のマトリックスを与え、そこで大部分の他のセメントは安定であり、硫酸塩のような通常攻撃的な溶液中で少し保護を与える。

【0022】

粉砕されたポルトランドセメントクリンカー、またはもっと具体的には石灰岩および粘土の混合物またはポルトランドセメントの製造において用いられるカルシウム、シリカおよびアルミニウムの他の源（たとえばケイ酸ジカルシウム〔 Ca_3SiO_5 すなわちアライト（ハトルライト（hatrurite）として産生）〕、ケイ酸カルシウム〔 CaSiO_4 すなわちベライト（ラーナイト（larnite）として産生）〕、アルミン酸トリカルシウム〔 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 〕、亜鉄酸塩〔たとえば $\text{Ca}_3(\text{Fe}, \text{Al})\text{O}_6$ 〕および遊離石灰（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の仮焼からの粉砕無機質製品と、反応性マグネシア（ MgO ）との混合は、無機質バインダーとして反応性マグネシアにもとづくセメントの強度増加の速度および極限強度を改良するための良好な方策であることが見出された。

【0023】

実質的にいかなる割合も有効に使用されうるが、フライアッシュのようなポゾランの80～98%の非常に高い比でさえも、2～20%の反応性マグネシアおよび粉砕ポルトランドクリンカーは良好に硬化することが観察された。酸化マグネシウムおよび粉砕ポルトランドクリンカーの質量比は、要求される強度増大速度および極限強度もしくは所望の持続性に依存して変動しうる。一般に、粉砕ポルトランドクリンカーに対する反応性マグネシアの比は1：3～2：1の範囲である。マグネシアーポルトランド成分の比較的高い割合は、特に反応性マグネシアに対するポルトランドセメントの比も比較的高いときに、もっと急速な凝結時間をもたらす。

【0024】

強セメントは単にポルトランドクリンカー無機物および反応性マグネシアを混合することにより製造されるので、ポゾランの添加は必要ではない。しかし、それらはたいいてい活性化されたときにのみ、しかし時には活性化なしにその組成に依存して、セメント質の性質を有するので有用である。さらに、それらはマグネシア成分の比較的遅い凝結時間を覆うのに役立ち、構造的な欠陥を防止し、そしてもしそれらが廃棄物であれば、コストを低減する。

【0025】

硬化促進剤の使用は早期凝結および硬化時間を向上させる付加的で代替的な方法である。もし、硫酸鉄(II)のような硬化促進剤が使用されると、反応性マグネシアとポゾランのみとの混合(代替方法)または他のセメント質成分(付加的方法)であるかどうかによらず、それらは少ない割合でのみ添加される(MgO部分の20%未満)。

【0026】

マグネシアをポルトランドクリンカー無機物と混合する方策の具体的な態様は、48時間予備硬化し、48時間、55℃で蒸し、ついでさらに3週間、硬化した後、12~20mpaのオーダーの高強度を達成する割合で製造された。

【0027】

組成物は、オーストラリアのGladstone Power Stationからのフライアッシュ乾燥粉末600g(94wt%)、45 μ m95%パスおよび125 μ m100%パスに粉砕された反応性マグネシア(XLMという商標であり、オーストラリアCausmag産)30g(1.87wt%)、および125 μ m100%パスに粉砕された粉砕ポルトランドセメントクリンカー(Railton TasmaniaのAustralian Cementから入手)12g(1.87wt%)を混合することにより製造された。水は硬いペーストを製造するために添加され、ついで振動して型に入れられた。約6週間後に、試料は20mpaの強度に達し、そして硫酸塩、ならびにポルトランドセメントに攻撃的な他の溶液に耐性であった。

【0028】

酸化マグネシウムを含有するポルトランドセメントは、「不安定」(“unsound”)といわれ、ポルトランドセメントを製造するためにマグネシウムを含む石灰岩の使用は避けられる。その理由は、石灰岩に含まれる「不純物」(“impurity”)として存在するマグネサイトもしくはドロマイトがポルトランドセメントの製造時に高温で消和される(slaked)とき、「死焼マグネシア」(“dead burned magnesia”)といわれる非常に非反応性の酸化物が製造され、水が添加されると他のセメント質成分の後に長く水和する。

【0029】

マグネサイト(MgCO_3)は石灰岩(CaCO_3)よりも実質的に低い温度および圧力で酸化物に分解し始める。これは石灰岩およびマグネサイトの混合物に当てはまり、マグネシウムおよびカルシウムを炭酸塩として含む区別するドロマイト鉱物についても同様である。

【0030】

【表1】

| 反応 | 金属の 原子番号 | エンタルピー ΔH^0 (kcal) | エントロピー ΔG^0 (kcal) | T($\text{PCO}_2 =$ 1 atm) |
|--|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ | 12 | 28 | 16 | 540°C |
| $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ | 20 | 42 | 31 | 900°C |

【0031】

ポルトランドセメントは通常1450°C～1500°Cで製造される。これらの温度で、いかなる炭酸マグネシウム含量も比較的低温でよりも低表面積および低気孔率を有するもっと大きく、もっと明瞭な結晶の生成により非反応性となる。「死焼」といわれ、このようにして製造されたマグネシアは、非反応性であり、非常にゆっくりと(通常、ポルトランドセメントのようなセメントにおける他の成分が水和した後に長く)水和する。その結果、応力が導入され、不安定セメン

トといわれることが多いことになる。このために酸化マグネシウムはポルトランドセメントにおいて長年、不適とされてきた。非反応性マグネシアも本発明における使用に不適切である。

【0032】

マグネシアおよび他のセメント、特にポルトランド型のセメントの混合をうまくする鍵は、セメントにおける全ての成分の水和速度が調和しなければならないことである。これを達成するために、マグネシア成分は比較的低い温度で、そして反応性マグネシアの製造に適した条件で別々に仮焼され、要求される反応性に依存して微細な大きさに粉砕され、そして、他のセメント質成分、ポゾランもしくは両方を混合されなければならない。

【0033】

適切なマグネシアは低温（750℃未満）で仮焼され、95%が120μmを通過するよりも大きく粉砕されるべきである。一般に、仮焼温度が低く、粉砕が微細であればあるほど、マグネシアは反応性が大きく、そして速く水和する。650℃で仮焼され、45μm以下を通過するマグネシアがもっと良好である。反応性試験は、クエン酸試験および45μm、95%パスに粉砕された低温仮焼マグネシア試験であり、安息香酸ナトリウム0.5g、クエン酸・1水和物28g、およびフェノールフタレイン0.1gを水に溶解し、そして1Lに希釈される方法を用いる約10秒間での試験である。

【0034】

上述の少量の安息香酸ナトリウムおよびフェノールフタレインが溶解しないならば、少量のメチル化スピリッツ（methylated spirits）が、なお使用されるべきである。調製された溶液は30℃±0.2℃で水浴で保存される。

【0035】

試験方法は、時計皿でマグネシア試料2.00gをまず秤量することである。ついで、調製された溶液100mlを乾燥した250mlの背の高い形のビーカーにピペットで入れる。前述のように秤量された粉末試料2.00gを添加し、すぐに攪拌する（好適には、マグネチックスターラで）。攪拌される溶液がピンク色に変わる時間（秒）を記録する。

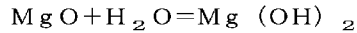
【0036】

水硬性セメント、そして特にポルトランドクリンカー生成物、マグネシアおよび石灰、の反応性および水和速度は仮焼の温度および条件、そして粒子の気孔率、組織および大きさ、ならびにフライアッシュを含むボゾランのような散在成分の気孔率、組織および大きさに影響され、したがって主として消和温度および粒径を変えることにより適合するように設計されうる。

【0037】

体積変化は、凝結時に発生する構造的欠陥を防止するのにおよそ中立的であり、体積変化は反応性に関係する。

マグネシアが水和するときに生じる体積変化を考える：



11.2 + 18.0 = 24.3 モル体積

もしこの反応が高温仮焼の結果として製造された「死焼」マグネシアの場合のように遅いと、結局、遊離混合水は他のセメント質無機物の水和に取られてしまう。たとえば、粉砕ポルトランドクリンカーの製造時に、製造される主な無機物はアライトおよびベライトである。アライトはベライトよりも急速に水和するが、たとえば石灰岩に含まれる不純物として存在する「死焼」マグネシア成分よりも、水和は両方ともはるかに急速に進行する。全ての遊離水分は、マグネシアの水和が進行して完了する前に使い果たされ、そして進行する反応のために、水分はもとの混合水を超える量を吸収されなければならない、 $24.3 - 11.2 = 13.1$ モル体積の正味の体積増加を示し、したがってクラッキングが生じ、そして粉砕ポルトランドクリンカーの不純物として含まれるマグネシアは不評判をもたらす。

【0038】

もし非常に反応性である微細に粉砕されたマグネシアが、ポルトランドセメントのような大部分の他のセメントの製造に要求される仮焼プロセスの後に要求されると、同一の水和反応が生じるがはるかにもっと急速である。その結果、水分はもっと急速に、そして主として混合水から吸収され、そしてもとの混合物には含まれていない水分の正味の吸収はない。上述の式 $\text{MgO} (11.2) + \text{H}_2\text{O}$

(18.0) = Mg(OH)₂ (24.3) からのモル体積により、反応物の体積は生成物より約4.9モル体積だけ大きく、そしてこの小さな量は細孔の水から取り入れられる。

【0039】

本発明の組成で、特に最初の数時間の硬化後に湿った環境を維持することが望ましく、もし、調節されるべき応力がほとんどないか、全くない場合には、はっきりしない体積変化が生じることが測定された。

【0040】

セメント製造の最終混合もしくは粉砕段階で添加される反応性マグネシアの水和は、強度の抑制が他のセメント質成分により達成されて構造的欠陥を生じる進展から応力を防止する前に、生じるべき最大容積の調節をさせるのに十分に急速である。

【0041】

セメントのマグネシア成分は本発明において水合物を用意するので、ブルーサイトが形成され、非常に不溶性 ($K_{sp} 1.8 \times 10^{-11}$ 、0.18 g/Lに相当) であり、さらに水和のために水への接近を遮断する。

【0042】

フライアッシュのようなポゾランの添加は、強度が発達するために形成するのに必要であるブルーサイトの量を低減させやすく、進展するブルーサイト反応領域の影響を遮断し、さらに微細な体積変化（あれば）を吸収し、顕微鏡レベルで微細骨材 (microaggregate) として作用するのを打消す。

【0043】

フライアッシュおよび他の廃棄物のような天然ポゾランおよび人工ポゾランを含むポゾランも、ポルトランドセメントクリンカー生成物に含まれ、そしてケイ酸カルシウムの水和の結果として生成される、遊離石灰成分と反応して、もっとケイ酸カルシウムを生成し、さらに水合してセメントの成分とともに結合する。

【0044】

内部の粒子表面相互作用も、ポゾランおよび他のセメント質成分の微細粒子の間、ならびにポゾラン粒自体の間の化学的ならびに物理的結合を生じる。これは

主に水和反応ばかりでなく、もしポルトランドセメントの比較的多い可溶性ポルトランダイト相（ポルトランダイトもしくは炭酸カルシウムは $K_{sp} 5.5 \times 10^{-6}$ もしくは溶解度 1.37 g/L を有する）により供給されるようなアルカリが存在すると、表面加水分解およびジオポリマー反応にもよる。

【0045】

これらの反応は、ケイ酸カルシウムおよびマグネシア水和物および使い尽くされた混合水のような他のセメント成分のようにもっと多くの可溶性アルカリが濃縮されるので、この明細書に記載されるセメントの硬化時に後で生じる。

【0046】

ポゾランの粒子もセメントにおける他成分の水和のための核形成サイトを与える。

【0047】

本明細書において、ポゾランという用語はケイ素およびアルミニウムを含有する材料を説明するに用いられ、反応し、もしくはアルカリにより活性化され、そして水の存在下に、安定なケイ素およびアルミニウム化合物を生成する。

【0048】

2つの基本的な種類の廃棄物があり、両方とも本発明組成物とともに有効に使用されうる。

【0049】

ポゾランであり、上述の促進剤により、または好ましくは湿った環境の例で加熱されることにより促進されると、長期間もしくは短期間を与えられる強度に寄与する廃棄物は農業および鉱業で増加した量を生成される廃棄物であり、たとえば反応性フライアッシュ、排煙廃棄物、鉄鉱石スラグ、および金属製造工業からの他の廃棄物、ならびにシリカヒューム、粉砕レンガ、および下水スラッジ灰である。

【0050】

不活性な廃棄物はセメントの形成に化学的に関与せず、そしてのこくず、未燃もみがら、鉱山くず、鉱物抽出廃棄物等を含み、そして実質的にすべてはフィラーとして使用されうる。大部分は強度低下なしに添加され得、そして耐摩耗性を

付与される（そして多くの場合、作業性も）。もし十分に微細であれば、それらは微細骨材として作用し、そしてもっと大きい強度をもたらすことが多い。

【0051】

大量に安く利用しうるボゾラン廃棄物について、フライアッシュは経済的に最も重要であり、粉碎ガラス状鉄鉱スラグよりもマグネシアと一緒にされるとき少しもっと良好なセメントを製造することが見出され、そしてこの理由は熱処理がもっと適切であり、ケイ素アルミナ比が理想的な割合にもっと近似していることによる。

【0052】

粉碎ボーキサイトもしくはレンガはマグネシアおよびフライアッシュの混合物に添加されるとき強度を増加させることが見出された。マグネシアとシリカフェームの混合物はほとんど強度を示さないが、マグネシアシリカフェームとボーキサイトの混合物はアルミナの添加の機能をもちうるボーキサイトの包含により増大した反応性を示すが、これは濃縮効果にもよりうるので証明されていない。

【0053】

アルミニウム産業からの廃棄物である「赤泥」（"red mud"）のようなアルミナを含む大量の廃棄物を含むことも可能であることも見出された。

【0054】

「赤泥」を用いる最良の効果は、硫酸鉄（II）も少量（MgO部分の1～20%）添加されるときに得られた。赤泥は可溶性のナトリウム化合物、具体的には炭酸ナトリウムを含むので、硫酸ナトリウムが生成され、有効に回収されうる。炭酸塩はサイドライトとして残り、またはマグネサイトおよびヒドロマグネサイトを生成するマグネシウムと結合される。

【0055】

ボーキサイトも主な廃棄物のアルミナ含量に依存してアルミナ源として使用され得、低コストで大量に利用しうる。ボーキサイトは主にギブサイト（ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ）、ペーマイト（ $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ）、およびダイアスポアからなり、ペーマイトと同じ組成を有するが、もっと緻密であり、もっと硬い。

【0056】

下水スラッジ灰は、反応性シリカおよびアルミナ源、したがってポゾランであるほかに、可溶性リン酸塩に富んだ源である。リン酸塩はマグネシアと容易に反応して主として安定な可溶性リン酸塩を形成し、良好な結合特性を有する。

【0057】

もみがらのような有機廃棄物の燃焼残留物も反応性であり、理想的な量のシリカおよびアルミナを含みうる。

【0058】

セッコウ、石灰およびポルトランドセメントに通常用いられる他の添加剤の添加は必要がないのが通常である。セッコウは有害であるようにはみえず、ポルトランドセメント成分に対する凝結調節剤、酸化マグネシウム成分に対する促進剤、そして凝集剤として少し利点を有しうるので、少量の粉砕セッコウを含む商業的なポルトランドセメントは実質的にいかなる比でも純粋な粉砕ポルトランドクリンカー材料への代替として使用されうる。

【0059】

粉砕石灰岩の添加は、ポルトランドクリンカーに添加されることが多く、少し反応するが、反応性マグネシア成分にはほとんど、もしくは全く影響せず、本発明により使用するための反応性マグネシアの製造に不純物のあるマグネサイトを使用させうるので利点がある。反応性マグネシアを製造するのに使用される低温で、特にフッ化もしくは塩化ナトリウムのようなフラックスを使用しても、石灰岩は反応せず、未消和のまま残り、マグネシアに不活性であり、フィラーとしてのみ作用する。

【0060】

大部分のマグネシア源は少量のカルシウムを含み、そして反応性マグネシアが仮焼される温度（550～750℃）で、カルシウムは炭酸カルシウムとして残るが、それは本発明で説明される高い割合の反応性マグネシアを含むセメントの凝結を妨げない。

【0061】

石灰質マグネサイトおよびドロマイトの示差熱分解は、特に塩化もしくはフッ化ナトリウムのようなフラックスが添加されると、経済的な利点を有し得る。石

灰質マグネサイトおよびドロマイトの両方とも炭酸カルシウムを分解するのに十分な温度で消和され、本発明に示されるセメントの製造に適したマグネシアおよび炭酸カルシウムの混合物を製造しうる。

【0062】

アルミン酸カルシウムセメント、スラグセメント、ソーレルセメントおよびジオポリマーセメント等のような他のセメントの製造における最終段階で添加される反応性マグネシアも有利でありうる。

【0063】

ポルトランドセメントについて、鍵は水和速度を調和させることであり、このために反応性マグネシアが必要となる。

【0064】

本発明の組成物に用いられる促進剤に3つの主要な種類がある：

1. シリカおよびアルミナを集めるアルカリ性化学品
2. 酸および酸塩
3. 有機促進剤

ポルトランドセメントの凝結を促進するアルカリ性化学品はアルカリおよびアルカリ土類水酸化物、炭酸塩、ギ酸塩、アルミン酸塩およびケイ酸塩のような化学品を含む。

【0065】

少量のアルカリ性促進剤は本発明の組成物とともに作用する。もしポルトランドセメントが混合物に含まれると、それはシリカおよびアルミナを集めることによりアルミン酸カルシウムのみならずケイ酸カルシウムの形成をも助け、両方ともアルカリ性雰囲気ではるかに可溶性である。

【0066】

試験されたいくつかのアルカリ性促進剤が有効性の順に下に示される。

【0067】

【表2】

| 促進剤 | 有効性（1-10） |
|------------|-----------|
| アルミン酸ナトリウム | 8 |
| ケイ酸ナトリウム | 8 |
| 炭酸ナトリウム | 7 |
| 水酸化ナトリウム | 2 |

【0068】

この群で最も有効なのは、ケイ酸ナトリウムおよびアルミン酸ナトリウムであり、これらのうち、ケイ酸ナトリウムはジオポリマー反応の促進剤として知られている。

【0069】

もう1つの群の促進剤は酸および特に酸の可溶性塩であり、一般にカチオンおよびアニオンの両方がマグネシアおよび石灰の溶解を促進する全体的な作用に寄与する。早期の凝結は促進されるが、長期強度は低下するのが一般である。

【0070】

Rodney M. Edmeades and Peter C. Hewlettによれば、ポルトランドセメントを有意に促進させるアニオンは、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、ギ酸塩、チオ硫酸塩およびチオシアナートである。その活性も関連するカチオンに依存するように見え、研究はポルトランドセメントについて、カルシウム、マグネシウム、バリウムおよびアルミニウムのような2価および3価のカチオンがナトリウム、カリウムおよびアンモニアのような1価のイオンよりもっと有効であるようにみえることを示した。

【0071】

上述の著者により言及されていない他の酸性促進剤は、硫酸鉄（II）および硫酸カルシウムもしくは硫酸アルミニウムのような硫酸塩を含む。

【0072】

ポルトランドセメントとともにこの群で一般的に使用された促進剤は、補強についての腐食の問題により多くの国で使用が禁止されるまで塩化カルシウムであった。

【0073】

上述のすべての促進剤は、本願の主題である高マグネシアセメントとともに作用するようにみえ、水酸化マグネシウムのもと急速な溶解を起こさせる作用を有し、ポルトランドセメント、その上に他のセメント質成分との混合の場合である。

【0074】

数多くの塩が試験され、以下のように有効性の順に作用することがわかった。

【0075】

【表3】

| 促進剤 | 有効性 (1-10) |
|--------------|------------|
| 塩化カルシウム | 8 |
| 硫酸鉄 (II) | 8 |
| 硝酸カリウム | 8 |
| 硫酸ナトリウム | 8 |
| 硝酸カルシウム | 8 |
| 硫酸カリウムアルミニウム | 6 |
| 塩化ナトリウム | 6 |
| 硫酸アルミニウム | 43 |

【0076】

上述のように、最良で潜在的に最も安い促進剤の1つは硫酸鉄 (II) である。硫酸鉄 (II) のような酸塩である促進剤について、初期凝結は促進されうるが、

あまり多くの添加は比較的長期の硬化には寄与せず、有害でありうることに留意することが重要である。

【0077】

良好な結果は、シリカおよびアルミナを加水分解する有機薬品で得られた。

【0078】

ポルトランドセメントの場合には、トリエタノールアミンはアルミン酸トリカルシウム・水和物の生成に先立ち、アルミン酸トリカルシウムを溶解してアルミニウムと結合することにより作用する。あまり多いと、ケイ酸トリカルシウム・水和物の抑制を生じる。反応性マグネシウムをも含むセメントについては、トリエタノールアミンはアルミン酸塩を溶解し、集めることにより同様に作用する。

【0079】

硫酸塩および塩化物、および特に硫酸鉄(II)を含む鉄塩は、それらの多くは廃棄物であるので、コストおよび環境上の利点のために最も勧められる促進剤である。

【0080】

上述のように、反応性マグネシアは水硬および化学セメントの範囲で混合され得、そして鉄塩も上述の粉砕ポルトランドクリンカー無機物との商業的に比較的重要な混合物を含む多くの混合物に使用され得る。添加量は必要な初期凝結を達成するのが可能である限り低く保持されるべきである。鉄塩は最終強度に寄与するようにはみえず、あまりに多く添加されると、低下さえされうる。

【0081】

硫酸鉄(II)はたいいていの場合に勧められる。なぜなら、それはたとえば硫酸鉄(III)もしくは塩化鉄(II)もしくは塩化鉄(III)よりも攻撃的でなく、しかも安価であるからである。少量(MgO含量の0.5~20%)の硫酸鉄(II)は、添加された反応性酸化マグネシウム部分を用いて、そして特に、フライアッシュのようなボゾラン廃棄物を含むボゾランとのセメント混合物を用いて、製造されたセメントの初期凝結を促進するのに有効である。添加量はマグネシアおよびセメントの他成分の反応性を含む数多くの要因に依存する。

【0082】

鉄塩の具体的な役割は初期凝結を加速することである。少量は最終的な強度および硬さに作用しないようにみえるが、もしあまり多くが添加されると、反応が急速すぎて、クラッキングおよび風化への感受性の増大を生じる。

【0083】

最初に酸塩基反応が硫酸塩（もしくは塩化物）で生じ、カルシウム、硫酸（もしくは塩化）カルシウムの存在下、硫酸（もしくは塩化）マグネシウムを生成すると考えられる。この酸塩基反応はマグネシウムを集めるのに役立ち、主に水酸化マグネシウム（ブルーサイト）として終る。鉄は最初に水酸化物を生成するが、一般に、ヘマタイトおよびマグネタイトのような鉄無機物で終るのが一般である。さらに鉄は鉄（II）ブルーサイトおよびアマキナイトおよび他の多くの化合物に結合される。

【0084】

生成された硫酸もしくは塩化マグネシウムは、ついで水酸化マグネシウムと反応して、オキシ硫酸もしくはオキシ塩化マグネシウムのような化合物を生じるが、それらはさらにセメントに結合するように作用する。中期および長期間で、ブルーサイトの継続した水和は比率に依存する凝結メカニズム原理として引継ぐ。

【0085】

鉄塩、特に硫酸鉄（II）を促進剤として使用する主な利点は塩の低コストである。硫酸鉄（II）もソーレルセメントの製造において使用される硫酸マグネシウムもしくは塩化マグネシウムと同じように全く吸湿性にはほど遠く、乾燥雰囲気、微細な大きさに粉碎され、「すべて確かな」（“all in the bag”）混合物の経済的な製造を可能にする。

【0086】

実験は、高割合の反応性マグネシアを含むセメントについて少量（MgO含量の0.5～2.0%）の硫酸鉄（II）は凝結時間をかなり低減し、そのようなセメントがわずか数時間で十分な成型強度（0.5～5mpa）を有して凝結するのを可能にすることを示す。鉄と類似のイオン半径および類似の電荷を有する元素の、いくつかの他の硫酸塩もしくは塩化物は類似の効果を有するが、コスト的に有効でない（たとえばマンガン塩）。

【0087】

硫酸鉄(III)は硫酸鉄(II)よりももっと攻撃的にマグネシアと反応し、したがって硫酸鉄(II)もしくは鉄(III)が使用されるかどうかはマグネシア(代って、消和温度、粒径および熟成に依存する)および他の添加材料の反応性に依存する。同一のものが塩化鉄(II)および鉄(III)に適用されるが、コスト、および強度の比較的な不足は、もっと強いオキシ塩化マグネシウムセメントが鉄の包含により修飾されることを除いてその使用に有利ではない。

【0088】

添加される鉄塩の量および種類は、純マグネシアの場合における反応がマグネシアの反応性、粒径等に依存するので、もしフライアッシュのような廃棄物を含むポゾランが、添加され、密に覆われていれば試行錯誤により決定される。他の混合された廃棄物は遮蔽効果を有し、そして多少の量の、または多少の攻撃的な鉄塩が、廃棄物の性質に依存して使用される必要があり、それがフライアッシュ、下水灰、もみがら等であれ、それらのすべては反応が異なる。鉄塩とのマグネシアの反応は発熱的であり、もしあまりに多くの鉄塩が添加されると、熱くなりすぎるので、注意を要する。蒸気もしくはオートクレーブ処理が使用されるか否かは、反応速度は温度が10℃上昇するごとにおよそ倍になるので考慮されることを要するが、圧力の増加はそうに著しく効果を有さない。

【0089】

鉄塩の使用はもっと有利であり、反応性の少ないマグネシアは他の成分の反応性に依存し、したがって添加される量は増加されることが必要である。マグネシアの反応性は前述のようなクエン酸試験を用いて有効に測定されうる。

【0090】

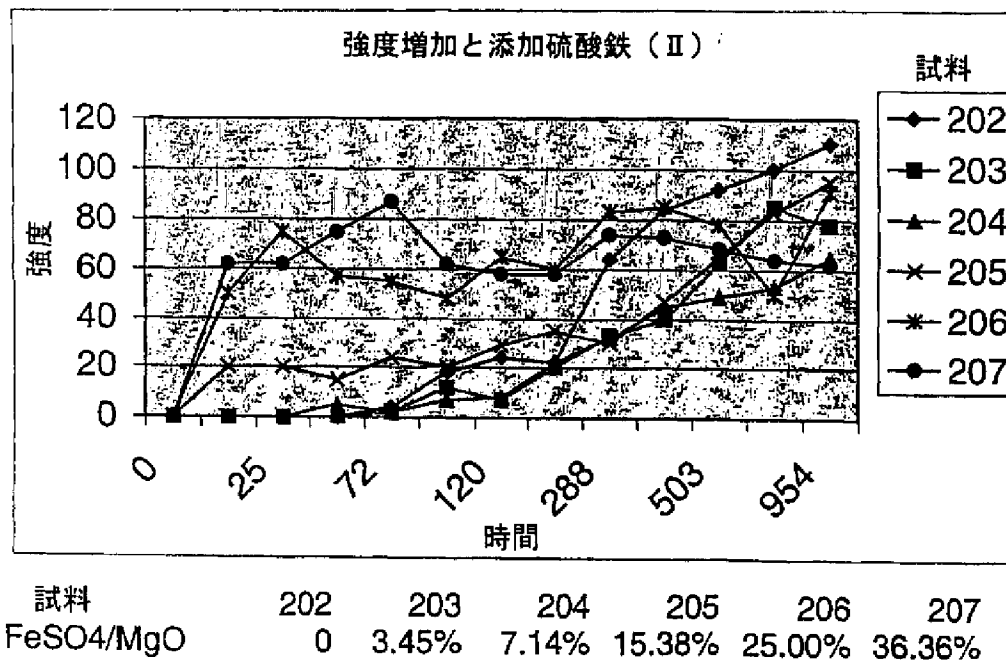
簡易な実験はマグネシアおよびフライアッシュで製造されたセメントに少量の硫酸鉄(II)を添加する影響を示す。いくつかの試料は経時的に強度を比較された。各試料は50%フライアッシュで製造され、残りは反応性(クエン酸試験22秒)マグネシアであり、45μm未満95%、そして125μm未満100%に粉砕され、表に示される比で硫酸鉄(II)を有する。

【0091】

したのグラフは任意の線状尺度で比較圧縮およびせん断強度を測定するための装置で測定された強度を縦軸に示す。(尺度は任意であり、標準試験単位に等しくない。しかし、装置により得られた結果は、非常に一貫しており、比較の目的のために使用されうる。) 。横軸は時間である。

【0092】

【表4】



【0093】

グラフからわかるように、約15%FeSO₄/MgO(試料205)で、強度増加は最初の数時間で達成されたが、これに対して純ブルーサイト(試料202)は数日間、強度を増加させなかった。

【0094】

上述の例で生成するセメント質無機物はブルーサイト、鉄(Ⅱ)ブルーサイト、アミーキナイト、オキシ硫酸鉄、オキシ硫酸(鉄)マグネシウム(下記参照)、ヘマタイト、およびマグネタイトを含み、そしてCO₂の接近が可能である表面近くでは、ハイドロマグネサイト、およびマグネサイトおよびヒドロキシスル

ホ炭酸マグネシウム、を含む。最後に、ケイ酸塩およびアルミン酸塩およびそれらの水和物は非常にゆっくりと生成する。

【0095】

ブルーサイトは主なセメント質相であり、そしてその構造は、中間にマグネシウムを有するヒドロキシルの層からなる。 Fe^{++} はブルーサイトにおいて Mg^{++} を置換し、アクマナイトとして知られる無機物を形成し、これはブルーサイトよりも少し強くさえありうる。マグネタイト (Fe_3O_4) の微細な分散も構造に生じ得、強度を付加しうる。

【0096】

鉄塩の添加はソーレルセメントならびにポルトランドおよび他の多くの水硬セメントと両立しうることが見出された。硫酸鉄(II)もしくは硫酸鉄(III)は硫酸マグネシウムともっとも両立し、ヘタマイトを含むオキシ硫酸マグネシウムセメントを形成する。鉄もオキシ硫酸塩として存在し得、オキシ硫酸塩中にマグネシウムを置換しうる。

【0097】

一般に、塩化鉄は塩化マグネシウムと最良に混合し、硫酸鉄は硫酸マグネシウムと混合するが、硫酸マグネシウムおよび塩化マグネシウムの添加が混合されうるソーレルセメントの場合のように、硫酸鉄および塩化マグネシウム、または塩化鉄および硫酸マグネシウムの両方の混合物が有効に凝結し、そしてカルシウムも存在すれば、有利であり得る。生成した水酸化カルシウムは硫酸塩と反応して、硫酸カルシウムを形成し、それは代って水酸化マグネシウムと反応してもっと多くのソーレルセメントを製造するからである。

【0098】

フライアッシュのようなボゾランもしくは反応性シリカおよびアルミナの代替源が反応性マグネシアを含むセメントに添加されるとき(ソーレルセメントを製造するのに用いられる鉄塩もしくは塩を添加し、または添加しないで)、ボゾランは前述のような数多くの方法で反応し、遊離石灰が、たとえばポルトランドクリンカーの添加、ならびに表面加水分解およびジオポリマー反応の発生、により存在するならば、いかなる遊離石灰とも反応して比較的多くのケイ酸カルシウム

水和物を生成する。

【0099】

さらに他の反応も非常にゆっくりと生じ、適切な環境として Mg^{++} および Fe^{++} が形成されることを含み、そこでは（鉄）ケイ酸およびアルミン酸マグネシウムの非常にゆっくりとした生成が生じる。生成されるいくつかの無機物は大きな強度ではないが、セピオライトのようにほとんどがゲルであり、他はハイドロサイトおよびタルクのように弱い、エンスタタイトおよびフォルステライトのようなものは強い無機物である。

【0100】

たとえば蒸気を用いる加熱を使用して温度を上昇させると、これらの反応の多くはもっと急速に進む。

【0101】

可溶性のケイ酸塩およびアルミン酸塩も有利に添加され、ケイ酸塩およびアルミン酸塩を生成するが、コストはこれらの無機物の使用を除外するのが通常である。

【0102】

長期間の強度増加は主に反応性マグネシアから得られたセメントにおいて継続し、そして適度の加熱により促進される（反応速度は10度の温度上昇ごとにおよそ倍になる。）。あまりに多い熱は $Mg(OH)_2$ を分解し、水は反応媒体を与え、水和反応をさらに促進するので、蒸気の使用が理想的である。

【0103】

本発明組成物のもう1つの利点は、それらが幅広い種類の外来カチオンおよびアニオンを与えることである。これらの外来のカチオンおよびアニオンの多くはブルーサイトの開かれた層構造に到達すると考えられ、もし有毒であっても、ブルーサイトが溶解しない限り不活性にされる、

ブルーサイトの高い不溶性のために、本発明組成物は軟水により攻撃されないのが通常である、炭酸塩による表面保護はたいていの酸性雨に対して安全にする。

【0104】

上述の高反応性マグネシアセメント組成物は、海水および地下水の攻撃に非常に耐性であり、これは主成分であるブルーサイトが海水のpH（8.2）で、そしてたいていの地下水で実質的に不溶性であり、ポルトランドライトが置換もしくはこされるように、ポルトランドセメントに見出されるケイ酸カルシウム水和物と同じようにイオン置換もしくは分解をも受けないためと考えられる。

【0105】

試験は、グラウバー塩、エプソム塩、塩化ナトリウム、硝酸アンモニウムおよび弱有機酸のような耐薬品性を確認した。

【0106】

いくつかの可塑剤の使用が試験され、ホルムアルデヒドを有するナフタレンスルホン酸ポリマーのナトリウム塩である「Neosyn EA」を含む。これらは表面電荷に作用するポルトランドセメントに類似の方法で作用するようにみえるが、たいていの場合、それらは必要でないようにみえる。

【0107】

本明細書で用意される高マグネシアセメントでの微生物による攻撃を低減する実験において、硫酸銅が少量添加された（MgO含量の5%未満）。酸化マグネシウムおよび水、ならびに酸化マグネシウム、粉砕ポルトランドセメントクリンカーおよび水の混合物への少量の硫酸銅の添加は凝固を減速させ、したがって開孔に要求されるような特殊セメントの凝結減速剤（set retarder）として有用でありうる。

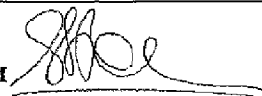
【0108】

もっと高い早期強度を与え、初期凝結時間の低減を目的とする他の実験は有機ポリマーおよび樹脂の添加を含んでいた。特に、酢酸ポリビニル（PVA）、ビニルアセテート-エチレン、スチレン-ブチルアクリレート、ブチルアクリレート-メチルアクリレートおよびスチレン-ブタジエンは、液状ゴム（ラテックス）と同様に有益であることがわかった。いくつかの樹脂も試験され、有益であることがわかったが、これらの有機添加剤のすべてについてはコストのための交換がある。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU01/00077

| | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|---|---|--|---|--|--|---|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | | | | | | | | | | | |
| Int. Cl. ⁷ : C04B 9/12, C04B 28/10 | | | | | | | | | | | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | | | | | | | | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | | | | | | | | | | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) | | | | | | | | | | | | |
| IPC: Int. Cl. ⁷ : C04B 9/12, C04B 28/10 | | | | | | | | | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | | | | | | | | | |
| AU: IPC C04B 9/-, 13/-, 17/-, 28/- PERIOD 1920-1975 | | | | | | | | | | | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | | | | | | | | | | | |
| Derwent Online Abstracts: (1) C04B 9/10, 9/11, 9/12, 28/30, 28/32 or 17/-; (2) C04B 28/10 or 13/06, kw magnes+ or mgo; (3) C04B and kw (reactive magnes+ or active magnes+) | | | | | | | | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | | | | | | | | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | | |
| X | JP 52-138522 A (ASAHI CHEMICAL IND. KK) 18 November 1977. & Derwent Abstracts Accession No. 78-01248a, Class L02. | 1, 3 | | | | | | | | | | |
| X | JP 55-037469 A (MATSUSHITA ELEC. WORKS) 15 March 1980. & Derwent Abstracts Accession No. 80-31587c, Class L02. | 1, 2, 4 | | | | | | | | | | |
| X | JP 59-083970 A (MITSUI MOKUZAI KOGY.) 15 May 1984. & Derwent Abstracts Accession No. 84-156243, Class L02 | 1, 2 | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex | | | | | | | | | | | | |
| * Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" Document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"E" Earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" Document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" Document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" Document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> | | | "A" Document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention | "E" Earlier application or patent but published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone | "L" Document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art | "O" Document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family | "P" Document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |
| "A" Document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention | | | | | | | | | | | |
| "E" Earlier application or patent but published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone | | | | | | | | | | | |
| "L" Document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art | | | | | | | | | | | |
| "O" Document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family | | | | | | | | | | | |
| "P" Document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | | | | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search 26 February 2001 | | Date of mailing of the international search report 1 March 2001 | | | | | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustralia.gov.au Facsimile No. (02) 6283 3929 | | Authorized officer:  GRAEME J. BROXAM Telephone No.: (02) 6283 2133 | | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU01/00077

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP 59-105882 A (NIPPON CEMENT KK) 19 June 1984. & Derwent Abstracts Accession No. 84-186182, Class P43. | 1, 2, 4, 6 |
| X | US 4572862 A (ELLIS) 25 February 1996. See in particular column 7 line 47-column 8 line 53. | 1, 4 |
| X | JP 7-069706 A (ADO CERAMICS KENKYUSHO YG) 14 March 1995. & Derwent Abstracts Accession No. 95-144563/19, Class A94. | 1, 3 |
| Y | Derwent Abstracts Accession No. 98-425033, Class L02, RU 2102349 C1 (NIZHEGOROD ARCHITECTURE BUILDING ACA.) 20 January 1998. | 1, 2 |
| Y | AU 55715/73 A (CONNOR) 21 November 1974. | 1, 2 |
| A | See Claims, examples. | 7-9, 12-13 |
| | See Claims, examples. | |

Form PCT/ISA/210 (continuation of Box C) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/AU01/00077

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent Document Cited in Search Report | | | | Patent Family Member | | | |
|--|---------|----|-----------|----------------------|----------|----|---------|
| DE | 2526598 | JP | 51-091936 | SE | 7506849 | | |
| US | 4572862 | AU | 43561/85 | BR | 8506690 | CA | 1236656 |
| | | EP | 181372 | FE | 855125 | WO | 8504860 |
| | | US | 4661398 | US | 4818595 | US | 5130184 |
| | | IL | 76126 | AU | 46778/85 | BR | 8506873 |
| | | CA | 1257191 | EP | 191823 | FI | 861486 |
| | | WO | 8601195 | | | | |
| END OF ANNEX | | | | | | | |

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード [*] (参考) |
|--------------------------|--|---------------|--------------------------|
| C 0 4 B 28/30 | | C 0 4 B 28/30 | Z |
| // C 0 4 B 103:14 | | 103:14 | |
| (81)指定国 | EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW | | |